# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-231996

(43)Date of publication of application: 05.09.1997

(51)Int.CI.

H01M 10/12 HO1M HO1M

(21)Application number : 08-035234 (71)Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC

IND CO LTD

OKADA HIDEKI

(22)Date of filing:

22.02.1996

(72)Inventor: SAKATA YASUHEI

# (54) MANUFACTURE OF SEALED LEAD ACID BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a sealed lead acid battery having high superior electric discharging performance and also having a superior long life by a method wherein a paste paper sheet adhered with specified aqueous solution is adhered to either a positive plate or a negative plate.

SOLUTION: The manufacturing of a sealed lead acid battery is carried out such that after a paste paper sheet coated with aqueous solution of sodium silicate at its surface is applied, an aged and dried electrode plate and a glass fiber separator are combined to each other to constitute a group of electrode plates. The paste sheet adhered to the surface of the electrode plate has no acid resistive characteristics, it may be decomposed or melted and eliminated while being immersed in electrolyte. However, sodium silicate coated on the paste paper sheet is changed into gelation and left at the surface of the electrode plate. With such an arrangement as above, a contact between the electrode and the separator is kept well so as to keep a dispersion of electrolyte.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

# (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平9-231996

(43)公開日 平成9年(1997)9月5日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	酸別記号	庁内整理番号	FΙ			技行	有表示箇所
H 0 1 M 10/12			H 0 1 M	10/12		M	
						K	
2/16				2/16		F	
4/22				4/22			
4/74				4/74		В	
		_	審查請求	大請求	請求項の数6	OL (	全 5 頁)
(21)出願番号	特顧平8-35234		(71) 出願人	. 0000058	21		
_ ·		•		松下電器	居産業株式会社		
(22)出顧日	平成8年(1996)2月22日			大阪府門	『真市大字門真』	1006番地	
			(72)発明者	坂田 多	<b>天平</b>		
				大阪府門	門真市大字門真具	1006番地	松下電器
				産業株式	<b>式会社内</b>		
			(72)発明者	岡田 多	<b>影輝</b>		
				大阪府門	門真市大字門真具	1006番地	松下電器
				産業株式	<b>C</b> 会社内		
			(74)代理人	弁理士	東島 隆治	(外1名)	
		•					
			<u></u>				-

## (54) 【発明の名称】 密閉形鉛蓄電池の製造法

### (57)【要約】

【課題】 高率放電特性およびトリクル寿命に優れた密 閉形鉛蓄電池を提供する。

【解決手段】 セパレータと接する面にケイ酸ナトリウムを付着させたペースト紙を貼ったエキスパンド加工された極板とガラス繊維製のセパレータを交互に挟んで構成した極板群を、ポリプロピレン樹脂電槽のセルに挿入したものであり、電槽化成の際の希硫酸の添加により、極板表面にゲル状ケイ酸の層が形成された密閉形鉛蓄電池。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ酸ナトリウム水溶液の付着したペー スト紙を正極板または負極板に貼着する工程と、前記正 極板または負極板を熟成乾燥する工程を含む密閉形鉛蓄 電池の製造法。

【請求項2】 正極板、負極板およびガラス繊維を主体 とするセパレータを含む電極群を、外気と接触する部分 の肉厚が2mm以上であるポリプロピレン製の電槽に挿 入する工程を含む請求項1記載の密閉形鉛蓄電池の製造

【請求項3】 正極板および負極板の格子体がエキスパ ンド加工されたものである請求項1記載の密閉形鉛蓄電 池の製造法。

【請求項4】 正極板、負極板およびガラス繊維を主体 とするセパレータを含む電極群を、電槽に挿入された乾 燥状態での前記セパレータの反発力が20~60kg/ d m²となるように前記電槽に挿入する工程を含む請求 項1記載の密閉形鉛蓄電池の製造法。

【請求項5】 前記ペースト紙の主成分が天然セルロー スである請求項1記載の密閉形鉛蓄電池の製造法。

【請求項6】 さらに、前記電槽内に希硫酸電解液を注 入して化成を行い、残存する電解液量が前記セパレータ の理論空隙体積の85~95%相当となるように調整す る工程を含む請求項4記載の密閉形鉛蓄電池の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、密閉形鉛蓄電池に 関するものであり、特に高率放電用途に使用される密閉 形鉛蓄電池の改良に関するものである。

#### [0002]

【従来の技術】近来、密閉形鉛蓄電池は、無停電電源装 置(以下、UPSとする)等の非常時のバックアップ電 源に使用されている。この種の密閉形鉛蓄電池は、ビル 等で使用されるため、電池のスペース効率を高くすると ともに高率放電性能の改善が求められている。高率放電 性能に対しては、薄形の極板格子を用いて規定寸法のセ ル内の極板枚数を増やし、極板一枚あたりの電流密度を 低下させる方法で対処している。しかし、一般に極板格 子材料として用いられるPb-Сa-Sn合金は、鋳造 による薄形化に限界があるため、近年ではエキスパンド 加工により極板格子を作製している。電槽材料には一般 にアクリロニトリループタジエンースチレン共重合体 (以下、ABS樹脂とする)が用いられ、その肉厚は、 放熱性、成形性、強度、コスト等を考慮して2~3mm

## とされている。 [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかし、このような密 閉形鉛蓄電池をバックアップ電源に用いる場合、長期間 の放置により、電解液中の水分が電槽樹脂部分を透過し

タは収縮して反発力が低下していた。その結果、セパレ 一夕と極板の接触が十分にとれず、放電時に必要な硫酸 の拡散が阻害され、電解液中の硫酸濃度が不均一になる ことにより、極板が早期に劣化し、特に高率放電性能の 低下をもたらしていた。さらに、温度制御が困難な場所 に設置された場合、熱の拡散が十分にできず、電池温度 が高くなるため、電池の耐熱性の改善が求められてい る。電槽肉厚を厚くすることにより電解液中の水分の散 逸を抑制することはできるが、コストアップや放熱性悪 化の要因になる。また、セパレータの圧縮率を高くする ことにより、液拡散を良くしてトリクル寿命を改善する ことができるが、高温環境下においては、かえって電槽 の変形を招き、これによりセパレータの反発力は低下 し、電池の高率放電性能が悪化する。本発明は、これら の問題点を解決し、高率放電性能に優れ、かつトリクル 寿命の優れた密閉形鉛蓄電池を提供することを目的とす る。

#### [0004]

【課題を解決するための手段】本発明の密閉形鉛蓄電池 の製造法は、表面にケイ酸ナトリウム水溶液を塗布した ペースト紙を貼り付けたのち熟成乾燥した極板とガラス 繊維セパレータを組合せて極板群を構成する。極板表面 に貼付されたペースト紙は、耐酸性がないため電解液に 浸漬されることにより分解あるいは溶解して消失する が、ペースト紙に塗布されたケイ酸ナトリウムはゲル化 し、極板表面に残存する。この残存したゲル状ケイ酸が 電極とセパレータの間に介在することにより、両者間の 接触を良好に保ち、電解液の拡散を維持するものであ る。さらに、電槽材料に水蒸気透過性の低いポリプロピ レンを用い、その肉厚を2mm以上とすることで、電解 液の減少を抑制し、セパレータの反発力を良好に維持す るものである。これにより、高率放電および寿命特性に 優れた密閉形鉛蓄電池を得ることができる。

#### [0005]

30

【発明の実施の形態】本発明の密閉形鉛蓄電池の製造法 は、ケイ酸ナトリウム水溶液の付着したペースト紙を正 極板または負極板に貼着する工程と、前記正極板または 負極板を熟成乾燥する工程を含むものである。また、前 記正極板、前記負極板およびガラス繊維を主体とするセ 40 パレータを含む電極群を、外気と接触する部分の肉厚が 2mm以上であるポリプロピレン製の電槽に挿入する工 程を含むことが好ましい。これにより、電解液中の残液 量を長期にわたり一定にすることができるとともに、**恒** 常的な電槽の変形や使用中の電槽の変形による圧力変化 も小さくできるため、この点からも寿命向上を図ること ができる。

【0006】さらに、前記正極板および前記負極板の格 子体がエキスパンド加工されたものであることが好まし い。これにより、極板を薄くしてセルの構成極板枚数を て散逸し、電解液体積が減少することにより、セパレー 50 増やし、反応面積を広くすることができ、極板の電流密 3

度を下げることができる。また、極板間隔を狭くすることができ、電解液の抵抗を下げることができる。また、前記正極板、負極板およびガラス繊維を主体とするセパレータを含む電極群を、電槽に挿入された乾燥状態での前記セパレータの反発力が20~60kg/dm²となるように前記電槽に挿入する工程を含むことが好ましい。初期の乾燥状態でのセパレータの反発力を20~60kg/dm²とすることにより、電解液が減少してもセパレータの反発力を十分に維持することができる。

【0007】さらに、前記ペースト紙の主成分が天然セルロースであることが好ましい。耐酸性のない天然セルロースを主体としたペースト紙を用いることにより、電池中でセルロース部分は溶解するものの、セルロース表面に塗布されたケイ酸ナトリウムはゲル状ケイ酸として極板とガラス繊維セパレータの間に残存し、両者間を良好に接触させ、電解液の拡散を均一にすることができる。また、前記電極群が挿入された前記電槽内に希硫酸電解液を注入して化成を行い、残存する電解液が前記セパレータの理論空隙体積に対して85~95%となるように調整する工程を含むことが好ましい。これにより、効率放電の寿命特性を向上させることができる。このように本発明は、高率放電が可能で、しかもトリクル寿命が向上した鉛蓄電池を得ることができる。

#### [0008]

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら 詳細に説明する。

【0009】 [実施例1] カルシウム含有量0.08%、スズ含有量1.1%の鉛合金シートをエキスパンド加工して格子体を作製した。この格子体の下にペースト紙を敷き、格子体に鉛ペーストを充填した後、さらにその上にペースト紙を配置した。これをローラで圧着することにより一体に貼着した。ここで、格子体の両面に貼るペースト紙は、天然セルロース繊維を目付量15g/m²となるよう抄紙し、その表面に20%の無水ケイ酸を含有したケイ酸ナトリウム水溶液を塗布したものを用いた。これを熟成乾燥して厚さ1.7mmの正極板を得た。負極には、カルシウム含有量0.08%、スズ含有量0.6%の鉛合金シートをエキスパンド加工した格子体を用い、この格子体の両面に正極と同じケイ酸ナトリウム水溶液を塗布したペースト紙をローラーで圧着し、厚さ1.3mmの負極板を作製した。

【0010】このようにして作製した正極板および負極板を用いて、図1に示す密閉形鉛蓄電池を以下のようにして作製した。繊維径約2μmのガラス繊維を主体とする厚さ1.0mm、密度0.16g/cm³のセパレータ2をU字状に折り曲げ、上記のようにして得られた正極板1を両面から覆うように挟み込んだ。セパレータ2で挟まれた正極板1を4枚および負極板3を5枚用いて、これらを交互に重ね合わせ、正極板1および負極板3の耳部をそれぞれ溶接して導通接続し、セルを構成す50

る極板群を作製した。次に、大気と接触する部分の肉厚を3mmとしたポリプロピレン製の電槽5に上記のようにして得られた極板群を挿入した。このときの乾燥状態でのセパレータ2の反発力を、40kg/dm²とした。その後、隣接するセルをセル間接続体4により直列に導通接続し、蓋6を電槽5に熱溶着してシールした。この電槽5に比重1.25の希硫酸を注液し、電流2.4Aで60時間、電槽化成を行い、最終電解液比重を1.31、残液量を290g/セルとした12V、24Ahの密閉形鉛蓄電池を作製した。これを実施例1-1の電池とする。

【0011】実施例1-1の電池と同様の密閉形鉛蓄電池において、ポリプロピレン製の電槽に代えて大気と接触する部分の肉厚3mmのABS樹脂製電槽を用いて密閉形鉛蓄電池を作製した。ただし、蓋6と電槽5はエポキシ樹脂接着剤で接着した。ここで、極板群を電槽5に挿入する際の乾燥状態でのセパレータ2の反発力を、実施例1-1の電池と同様に40kg/dm²とした。これを実施例1-2の電池とする。

【0012】実施例1-1の電池と同様の密閉形鉛蓄電池において、ケイ酸ナトリウムを塗布しないペースト紙を用いて密閉形鉛蓄電池を作製した。ここで、極板群を電槽6に挿入する際の乾燥状態でのセパレータ2の反発力を、実施例1-1の電池と同様に40kg/dm $^2$ とした。これを比較例1-1の電池とする。

【0013】実施例1-2の電池と同様の密閉形鉛蓄電池において、ケイ酸ナトリウムを塗布しないペースト紙を用いて密閉形鉛蓄電池を作製した。ここで、極板群を電槽5に挿入する際の乾燥状態でのセパレータ2の反発力を、実施例1-2の電池と同様に40 k g / d m $^2$  とした。これを比較例1-2の電池とする。

【0014】これら4種の電池、各6個について、60 ℃、相対湿度10%の雰囲気中で13.8 Vの定電圧充 電を行い、3週間ごとに72Aの放電電流で容量検査を 行うトリクル寿命試験を実施した。また寿命試験と同時 に、電池の重量変化から電解液の散逸量を測定した。そ れらの結果をそれぞれ図2および図3に示す。

【0015】ともにポリプロピレン製の電槽を用いた実施例1-1の電池および比較例1-1の電池を比較すると、ケイ酸ナトリウムを塗着したペースト紙を使用した実施例1-1の電池の方が、ケイ酸ナトリウムを塗着したペースト紙を用いていない比較例1-1の電池と比べて優れた特性を示した。ともにABS樹脂製の電槽を用いた実施例1-2の電池および比較例1-2の電池の比較からも、同様の効果が確認された。寿命試験後の電池を分解して分析した結果、ケイ酸ナトリウムを塗着したペースト紙を用いた実施例1-1の電池および実施例1-2の電池は、ともにペースト紙の天然セルロース繊維自体は希硫酸により溶解して消失していたが、ゲル状のケイ酸が極板表面に残存していた。すなわち、実施例1

30

た。

れる。

-1の電池および1-2の電池は、ゲル状ケイ酸が極板 表面に被覆層を形成することにより、セパレータと極板 の接触が良好に維持され、内部抵抗が低くかつ電解液の 拡散が良好に維持されるため、それぞれケイ酸ナトリウ ムを塗布したペースト紙を用いていない比較例1-1お よび1-2の電池と比べて優れた寿命を示すものと考え られる。

【0016】また、ポリプロピレン製の電槽を用いた実 施例1-1の電池は、ABS樹脂製の電槽を用いた実施 例1-2の電池と比べて寿命が飛躍的に長くなる。同様 10 に、ポリプロピレン製の電槽を用いた比較例1-1の電 池は、ABS樹脂製の電槽を用いた比較例1-2の電池 と比べて寿命が長くなる。これは、図3に示す電池の重 量変化から明らかなように、ABS樹脂に比べて約1/ 20の水蒸気透過性を示すポリプロピレン樹脂を電槽材 料に用いることにより、電解液中の水分の電池外部への 散逸を抑制することができることによるものと考えられ る。この結果から、電槽材料にポリプロピレンを用いる ことにより、電池寿命は向上することがわかる。上記実 施例では、外気と接触する部分の電槽の肉厚を3mmと したが、肉厚が2mm以上であれば同様の効果が得られ ることが確認された。また、強度や成形性の面からも肉 厚が2mm以上であれば問題を有しない。

【0017】 [実施例2] 実施例1-1と同様の電池を 用いて、セパレータの反発力に対する電池寿命を検討し た。これは、電極群を電槽に挿入する際のセパレータの 反発力を変化させた電池について、60℃、相対湿度1 0%の雰囲気中で13.8 Vの定電圧充電を行った後、 3週間ごとに72Aの放電電流で容量検査を行い、その 容量が初期の60%となった時点で寿命とした。その結 30 果を図4に示す。図より、セパレータの反発力が密閉形 鉛蓄電池の寿命を決定する要素であることがわかる。特 に、セパレータの反発力が20kg/dm²よりも小さ くなると、ケイ酸ナトリウムが極板表面に存在していて もセパレータとの接触が十分に保てず、内部抵抗が上昇 し、放電性能の急激な低下につながる。一方、極板厚の バラツキや極板群を電槽へ挿入する際の作業性を考慮す ると、 $60 \text{ kg} / \text{dm}^2$ より大きくすることは適当でな い。また、そのような大きな反発力を持たせると、使用 時に発熱を生じた場合、電槽肉厚を厚くしても電槽が変 40 形する危険性がある。すなわち、電槽へ電極群を挿入す る際のセパレータの反発力は、20~60kg/dm² とすることが好ましい。上記実施例では、繊維径約2μ mのガラス繊維を主体とする厚さ1.0mm、密度0. 16g/cm3のセパレータを用いたが、この傾向は、 セパレータの密度によらず、一定であることを確認し

【0018】 [実施例3] 次に、実施例1-1の電池と同様の構成の密閉形鉛蓄電池において、電槽化成後のセパレータのセル内での反発力をいずれも45kg/dm<sup>2</sup>とし、電槽化成後のセパレータの理論空隙体積に対する電解液残液量を変えた鉛蓄電池を作製し、それらのトリクル寿命を測定した。ただし、測定条件および寿命の判定は実施例2と同様とした。その結果を図5に示す。図5に示すように、電解液残液量がセパレータの理論空隙体積に対して85%以下の場合では液枯れ現象と同じように急激に寿命低下が起こった。また、残液量が98%以上になると、急激な寿命低下を起こした。これは、負極板でのガス吸収能が低下し、充電電流が大きくなることにより正極格子の腐食が大きくなったものと考えら

【0019】上記各実施例では正負両極板にケイ酸ナトリウムを付着させたが、正負極の少なくとも一方に付着させても同様な効果を得ることができる。また、塗布によりペースト紙表面へケイ酸ナトリウムを付着させたが、溶液をペースト紙に噴霧して付着させたり、あらかじめ溶液中にペースト紙を含浸させて付着させても同様な効果を得ることができる。また、エキスパンド加工された極板格子を用いることにより、極板を薄くでき、電池の高率放電性能を向上させることができる。

### [0020]

【発明の効果】本発明によると、極板とセパレータを常に密着させることができ、密閉形鉛蓄電池の高率放電特性やトリクル寿命を改善することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例の電池の一部を切り欠いた斜視 図である。

【図2】本発明の実施例の電池のトリクル寿命を示す特性図である。

【図3】同トリクル寿命試験における電解液の重量減を 示す特性図である。

【図4】同セパレータの圧縮比に対するトリクル寿命を 示す特性図である。

【図5】同電解液の残液量に対するトリクル寿命を示す 特性図である。

#### 40 【符号の説明】

- 1 正極板
- 2 セパレータ
- 3 負極板
- 4 セル間接続体
- 5 電槽
- 6 蓋









